

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 février 2004 (05.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/011359 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : B67D

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2003/002115

(22) Date de dépôt international : 8 juillet 2003 (08.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 02/09407 24 juillet 2002 (24.07.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue du Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :

ARGILLIER, Jean-François [FR/FR]; 4, square de l'Hippodrome, F-92210 Saint Cloud (FR). HENAUT, Isabelle [FR/FR]; 56, rue Sophie Rodrigues, F-92500 Rueil Malmaison (FR). GATEAU, Patrick [FR/FR]; 15, rue des Iles Glénan, F-78310 Maurepas (FR).

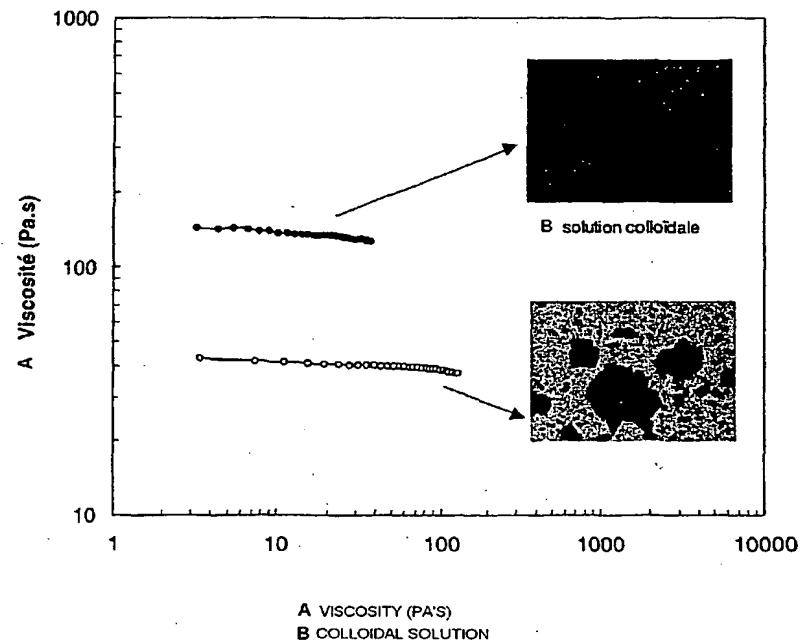
(74) Représentant commun : ELMALEH, Alfred; Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR TRANSPORTING CRUDE OILS IN THE FORM OF DISPERSION

(54) Titre : PROCEDE DE TRANSPORT DES PETROLES BRUTS LOURDS SOUS FORME DE DISPERSION



(57) Abstract: The invention concerns a method for transporting in pipes a viscous oil effluent, which comprises the following steps: separating the effluent into at least one solid phase consisting of particles derived from colloidal elements acting on the viscosity of said effluent and into a fluidized liquid phase, maintaining dispersed an amount of particles in said fluidized liquid phase so as to obtain a suspension (2), causing the suspension to circulate in the pipe.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/011359 A2



(84) **États désignés (régional) :** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera publiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un procédé de transport en conduite d'un effluent pétrolier visqueux, dans lequel on effectue les étapes suivantes: on sépare l'effluent en au moins une phase solide constituée de particules provenant des éléments colloïdaux agissant sur la viscosité dudit effluent et en une phase liquide fluidifiée, on maintient dispersée une quantité de particules dans ladite phase liquide fluidifiée de façon à obtenir une suspension (2), on fait circuler la suspension dans la conduite.

PROCEDE DE TRANSPORT DES PETROLES BRUTS LOURDS SOUS FORME DE DISPERSION

5 La présente invention concerne le domaine du transport d'effluents visqueux, notamment les bruts dits "lourds", par exemple à cause de leur teneur en asphaltènes.

On connaît des procédés de transport des bruts visqueux qui consistent à fluidifier le brut par chauffage, mélange avec un produit fluidifiant, ou 10 traitement préalable au transport, par exemple la mise en émulsion aqueuse. Cependant ces techniques sont coûteuses en énergie, ou mettent en œuvre des procédés complexes nécessitant des infrastructures importantes qui pénalisent l'exploitation des gisements.

Dans la présente description, on désigne par "slurry" une suspension, ou 15 une dispersion, de particules solides dans un liquide pouvant être mis en circulation, notamment par pompage. Ce type d'écoulement en "slurry" est déjà couramment utilisé au cours d'opérations de dragage d'estuaires, de rivières, ainsi que dans l'industrie minière. L'intérêt est de transporter un maximum de déblais solides avec le moins d'énergie de pompage possible. En ce qui concerne 20 le secteur pétrolier, le transport en "slurry" est employé pour enrichir des carburants fuels avec des particules de charbon et augmenter de cette façon

leur pouvoir calorifique. La teneur en solide peut atteindre 60% en masse tout en gardant des propriétés d'écoulement acceptables.

Ainsi, la présente invention concerne un procédé de transport en conduite d'un effluent pétrolier visqueux. Selon l'invention, on effectue les 5 étapes suivantes:

- on sépare l'effluent en au moins une phase solide constituée de particules provenant des éléments colloïdaux agissant sur la viscosité dudit effluent et en une phase liquide fluidifiée,
- on maintient dispersée une quantité de particules dans ladite phase 10 liquide fluidifiée de façon à obtenir une suspension,
- on fait circuler ladite suspension dans la conduite.

L'étape de séparation peut être effectuée par ajout d'une quantité de n-alcane: tel que le butane, pentane, heptane.

On peut retirer les particules de la phase liquide fluidifiée.

15 Les éléments colloïdaux agissant sur la viscosité peuvent être des asphaltènes.

Les particules peuvent être dispersées par mélange mécanique.

On peut contrôler la température de ladite suspension en circulation pour ralentir la dissolution des particules dans l'effluent.

20 On peut maintenir la température de la suspension inférieure à 40°C.

On peut encapsuler lesdites particules après séparation.

On peut modifier chimiquement lesdites particules avant de les disperger dans l'effluent fluidifié.

On peut ajouter un additif dispersant desdites particules.

On peut ajouter une quantité déterminée d'un diluant de ladite phase liquide.

On peut choisir un diluant mauvais solubilisant desdites particules.

5 Les asphaltènes précipités peuvent être ajoutés en quantité comprise entre 1 et 30% en masse.

La présente invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus clairement à la lecture de la description suivante 10 d'exemples, nullement limitatifs, illustrés par les figures ci-après annexées, parmi lesquelles:

- la figure 1 compare des solutions colloïdale et en slurry,
- les figures 2 et 2a montrent l'évolution d'un slurry en fonction du temps;
- 15 - les figures 3 et 4 montrent l'influence du cisaillement sur un slurry,
- les figures 5 et 5a montrent l'influence de la température sur un slurry,
- les figures 6a et 6b montrent l'efficacité de l'encapsulation des asphaltènes.

20 La présente invention s'applique de préférence aux bruts lourds. Elle consiste donc à modifier l'organisation structurelle du brut lourd qui se comporte comme une suspension colloïdale visqueuse, pour obtenir une suspension de particules non colloïdales de viscosité plus faible. Les particules

concernées par cette transformation sont, dans le cadre d'une réalisation préférée de la présente invention, les asphaltènes. Les asphaltènes sont des molécules de plus haut poids moléculaire contenues dans certains bruts pétroliers. Elles sont caractérisées par leur forte polarité et la présence de 5 noyaux aromatiques polycondensés. Le recouvrement de ces particules déployées dans le brut est grandement responsable de la forte viscosité des bruts lourds. Ce recouvrement peut être supprimé en maintenant les asphaltènes sous forme de particules solides précipitées dans le brut. Ce changement de configuration peut être atteint en désasphaltant le brut, puis 10 en dispersant les asphaltènes précipités dans le liquide de base, notamment sous forte agitation mécanique. Un mode opératoire, nullement limitatif, a été mis au point et il a été vérifié que le changement de morphologie du brut sous forme de suspension qui en résulte, donne bien lieu à une diminution de la viscosité. Le protocole du mode préféré nécessite d'abord un désasphaltage du 15 brut. Des procédés existent déjà pour effectuer cette opération.

Avantageusement, selon l'invention, on transporte les particules d'asphaltènes sous forme solide, par le liquide de base du brut dans lequel ces asphaltènes sont dispersés de façon telle que le liquide obtenu soit plus fluide que le brut d'origine. Ainsi, le transport par pompage dans les conduites est 20 facilité jusqu'aux unités de raffinage. Dans ces unités de raffinage, le "slurry" est soit introduit tel quel dans ces unités de traitements, soit après une phase de séparation des particules solides en suspension, les asphaltènes, ce qui peut simplifier les procédés en aval.

Exemple de mode opératoire:

Les asphaltènes sont précipités à l'aide du pentane suivant la norme américaine ASTM 893-69. Une fois filtrées (à l'aide de fritté de porosité 4) et 5 séchées (à 80°C pendant 2 heures), les particules sont broyées (broyeur centrifuge à billes Retsch S 1000, 15 minutes à 350 tours/minute) puis tamisées entre 100 et 500 µm.

Pour leur mise en "slurry", ou dispersion, les asphaltènes sont dispersés dans le brut désasphalté avec un agitateur mécanique RW20 IKA, à 1200 10 tours/minute pendant 20 minutes. La pale d'agitation est choisie pour son haut pouvoir de cisaillement. Il s'agit d'une pale serpentin de type "nœud papillon" qui permet une excellente dispersion de par la zone de turbulence existant entre ses enroulements. La température de l'échantillon est maintenue à 40°C. Dans chaque cas décrit ci-après, 25 g de produit sont préparés.

15

Essai 1 : Comparaison de deux échantillons, l'un sous forme de suspension colloïdale et l'autre sous forme de slurry:

a) Deux échantillons contenant 10% en masse d'asphaltènes ont été préparés. Les asphaltènes sont introduits dans le même brut désasphalté 20 suivant deux méthodes différentes :

- l'une avec le mode opératoire décrit précédemment qui aboutit à un produit sous forme de slurry,

l'autre avec un chauffage à 80°C pendant 1 heure qui aboutit à un produit sous forme de solution colloïdale. Dans ce cas, on retrouve sensiblement la viscosité d'un brut ayant 10% d'asphaltènes.

Les deux échantillons sont ensuite observés dans les mêmes conditions 5 au microscope optique et leur viscosité est mesurée à l'aide d'un rhéomètre (type AR2000, de géométrie plan-plan, avec un entrefer de 1 mm). Les résultats représentés sur la figure 1 (Viscosité en Pa.s en fonction du gradient de cisaillement G) confirment la différence de morphologie des échantillons : aucune particule n'est visible au microscope optique pour la solution colloïdale 10 1, alors que le slurry 2 en contient fortement. Les écarts de viscosité V (Pa.s) des échantillons (135 Pa.s pour la solution colloïdale et 40 Pa.s pour le slurry) démontrent l'intérêt de la mise en slurry des asphaltènes pour diminuer la viscosité des bruts lourds.

b) On compare un brut asphalténique naturel (à 17% d'asphaltènes en 15 masse) avec un "slurry" obtenu comme précédemment mais comportant 17% en masse d'asphalte. Pour être comparable, les deux échantillons ont été chauffés à 40°C pendant 20 minutes. Le brut colloïdal a une viscosité de 345 Pa.s, alors que le "slurry" a une viscosité de 95 Pa.s. L'efficacité du procédé est bien démontrée puisque la baisse de viscosité est significative. On peut 20 noter que la viscosité du slurry dans ce cas est relativement forte pour un transport efficace, aussi une dilution pourrait être nécessaire.

Essai 2 : Suivi dans le temps de la dissolution des asphaltènes en suspension dans le slurry:

Afin d'observer la tenue dans le temps de la morphologie d'un slurry, l'évolution rhéologique et microscopique de l'échantillon contenant 10% 5 d'asphaltènes en slurry est observée sur une période de 146 jours. Pendant cette durée, l'échantillon est laissé au repos, à la température ambiante (20°C) et des prélèvements sont régulièrement effectués. La figure 2 montre l'évolution de la viscosité du slurry 3 en fonction du temps. Les différentes courbes (3 à 8) montrent une redissolution progressive des asphaltènes qui se 10 traduit par une remontée de la viscosité jusqu'à la valeur de la viscosité de la solution colloïdale 9. La figure 2a donne les valeurs de viscosité en fonction du temps t en jours, et les photographies au microscope optique correspondantes démontrent la dissolution des asphaltènes. Néanmoins cette évolution à la 15 température ambiante est lente, ce qui permet de garder le bénéfice de la diminution de viscosité pour un écoulement en pipeline de plusieurs heures.

Essai 3 : Influence du cisaillement sur la dissolution des asphaltènes:

Le cisaillement subi par le slurry lors de son écoulement en pipeline 20 risque de perturber sa morphologie et d'annihiler trop rapidement la diminution de viscosité engendrée. Afin d'évaluer l'incidence du cisaillement, différents essais ont été réalisés.

Deux échantillons de suspension en "slurry" contenant 10% en masse d'asphaltènes ont été préparés suivant le protocole décrit ci-dessus. L'un est laissé au repos, tandis que l'autre est agité à l'aide d'un agitateur magnétique et d'un barreau aimanté. L'évolution rhéologique (viscosité en Pa.s) et 5 morphologique a été suivie dans les deux cas. Les résultats montrés sur la figure 3 (viscosité en fonction de t en jours) par l'intermédiaire de la courbe 10 qui correspond à un échantillon sous agitation et la courbe 11 qui correspond à un échantillon au repos, ne présentent aucune différence significative entre les deux échantillons.

10 Un autre essai a consisté à laisser un échantillon de suspension en slurry dans le rhéomètre, sous cisaillement contrôlé (50 s^{-1}) et à enregistrer sa viscosité tout au long de la durée de l'essai, c'est-à-dire une dizaine d'heures h. La figure 4 montre que, dans ces conditions d'essai, on observe aucune augmentation de viscosité V pendant le cisaillement d'une durée d'environ 8 15 heures.

Ces deux essais prouvent l'absence d'une forte influence de l'écoulement sur la transformation du brut sous forme de suspension "slurry" en suspension colloïdale. On peut noter en outre, que si la configuration en slurry avait été 20 fortement sensible au cisaillement, elle n'aurait pas pu être réalisée car le mode opératoire de la préparation des échantillons impose un très fort cisaillement.

Essai 4 : Influence de la température sur la dissolution des asphaltènes:

Après avoir montré que la morphologie en "slurry" du brut est stable à température ambiante ($T=20^{\circ}\text{C}$), on détermine l'influence de la température.

5 Pour contrôler sa tenue à la température, deux échantillons contenant 10% d'asphaltènes ont été préparés suivant le mode opératoire décrit et placés en étuve à 40°C et 60°C . Leur évolution rhéologique et microscopique a été observée. Les résultats de la figure 5 (rapport de la viscosité au temps t sur la viscosité au temps 0: $Vt/V0$, en fonction du temps h en heure) montrent qu'une 10 élévation de température favorise fortement la cinétique de dissolution des asphaltènes, la cinétique étant représentée par la pente des droites 12 (à 40°C) et 13 (à 60°C). La figure 5a montre l'effet de la température sur un échantillon après 24 heures. La mise en slurry du brut lourd peut nécessiter des précautions supplémentaires, ou traitements spécifiques, pour bloquer, ou 15 ralentir, la dissolution des asphaltènes dans le brut si celui-ci doit être transporté à une température supérieure à 40°C .

Essai 5 : Encapsulation préliminaire des asphaltènes:

Afin de bloquer la dissolution des asphaltènes pour garantir la stabilité 20 du slurry à la température et de pouvoir, par la suite, augmenter la quantité en asphaltènes introduits en suspension, les asphaltènes peuvent être avantageusement encapsulés avant d'être mélangés au brut. La méthode de coacervation complexe a été employée, par exemple décrite par J. Richard et J-

P Benoît dans "Microencapsulation" - Techniques de l'Ingénieur: Génie des Procédés; J 2 210, 1-20. Le protocole expérimental utilisé est le suivant: deux solutions de 100 ml, l'une contenant 1% de gélatine, l'autre 1% de gomme arabique sont préparées dans de l'eau milli-Q et maintenues à 40°C. Le pH des 5 deux solutions est ajusté à 6,5. Les asphaltènes sont ensuite dispersés dans la solution de gélatine en utilisant un agitateur Heidolph pendant 30 minutes, toujours à 40°C. On utilise une agitation de l'ordre de 700 min⁻¹. Celle-ci est ensuite suivi d'une addition goutte à goutte de la solution de gomme arabique (environ 3 ml par minute). Puis le pH du mélange est ajusté à 4,5 à l'aide d'une 10 solution d'acide acétique 10% (volume prédéterminé). Dans le but que les gouttelettes de coacervat puissent se déposer autour des gouttes d'huile, l'agitation est maintenue constante pendant une heure. Enfin, la température du système est abaissée à 8°C pour permettre au coacervat de gélifier. On ajoute 2 ml de glutaraldéhyde et le pH est finalement ajusté à 9 à l'aide d'une 15 solution d'hydroxyde de sodium 10% (volume prédéterminé) et le tout est laissé sous agitation à 4500 tours/min pendant 12 heures. Les capsules obtenues sont alors filtrées, lavées à l'eau et au toluène et enfin séchées.

Un échantillon de slurry contenant 10% d'asphaltènes encapsulés, a été préparé et laissé en étuve à 40°C. Sa tenue à la température a été vérifiée par 20 un suivi rhéologique et microscopique. La figure 6a montre la structure de la suspension d'asphaltènes encapsulés après 1 journée et après 36 journées. Les résultats montrent que l'encapsulation a été efficace pour bloquer la dissolution des asphaltènes, la configuration en slurry restant intacte après

plus de 30 jours à la température de 40°C. Une légère remontée de viscosité (de 50 Pa.s à 60 Pa.s) est observée. La figure 6b montre la structure de la suspension d'asphaltènes non encapsulés aux mêmes instants: la structure n'est plus du type suspension, et la viscosité redevient très importante.

5

Essai 7 : Inertage des asphaltènes par polymérisation en surface:

Toujours dans le but de bloquer la solvatation des asphaltènes lorsque ceux-ci sont en suspension, on modifie les asphaltènes précipités par de l'acide acrylique. L'acide adsorbé sur les asphaltènes est ensuite polymérisé. Pour ce faire, à 4 grammes d'asphaltènes obtenus par précipitation à l'heptane et séchés pendant deux heures sous vide, on ajoute 4 grammes d'acide acrylique et 4 grammes d'heptane. La suspension est agitée pendant deux heures à température ambiante sous atmosphère inerte (argon). L'acide acrylique en excès est éliminé par filtration et la fraction solide est remise en suspension dans 8 grammes d'heptane. Après ajout de 0,04 g d'azo-bis-isobutyronitrile, la suspension est maintenue 4 heures à 60°C sous agitation, toujours sous atmosphère inerte. Après filtration et lavage à l'heptane, les asphaltènes modifiés sont séchés pendant 2 heures à 80°C. Un slurry (échantillon N°1) composé de 2 grammes d'asphaltènes modifiés et de 18 grammes de brut désasphalté est préparé suivant le mode opératoire déjà décrit. On prépare en parallèle un autre slurry (échantillon N°2) contenant 2 grammes d'asphaltènes non modifiés et 18 grammes de brut désasphalté. Ces deux échantillons de

slurry sont conservés à 80°C et l'évolution de leur viscosité est suivie au cours du temps.

Après une légère augmentation pendant les premières heures de stockage de l'échantillon N°1, la viscosité se stabilise à une valeur qui reste environ trois fois inférieure à celle de l'échantillon N°2 au bout d'une semaine de stockage à 80°C.

Échantillon	Temps de stockage à 80°C (h)			
	0	2	5	170
	Viscosité à 20°C (Pa.s)			
N°1	38	63	75	77
N°2	43	132	194	202

La modification des asphaltènes permet de mieux contrôler leur capacité à être dissous dans le brut désasphalté.

10

Essai 8 : Inertage des asphaltènes par modification de surface:

La modification de la surface des particules d'asphaltènes par des composés oléophobes permet d'inhiber la solvatation des asphaltènes. A 25 cm³ d'acide perfluoroheptanoïque, on ajoute 4 g d'asphaltènes précipités. La suspension est agitée à température ambiante pendant 2 heures. Après filtration et lavage à l'heptane, les asphaltènes sont séchés à 80°C pendant 2 heures.

Un slurry (échantillon N°3) composé de 2 grammes d'asphaltènes modifiés et de 18 grammes de brut désasphalté est préparé suivant le mode opératoire déjà décrit. On prépare en parallèle un slurry (échantillon N°4)

contenant 2 grammes d'asphaltènes non modifiés et 18 grammes de brut désasphalté. Ces deux échantillons sont conservés à 80°C et l'évolution de leur viscosité est suivie au cours du temps.

La viscosité de l'échantillon N°3 reste environ deux fois inférieure à celle
5 de l'échantillon N°4 après une semaine de chauffage à 80°C

Échantillon	Temps de stockage à 80°C (h)			
	0	2	5	170
	Viscosité à 20°C (Pa.s)			
N°3	26	75	103	104
N°4	43	132	194	202

On peut donc nettement améliorer le procédé selon l'invention en traitant les asphaltènes après leur précipitation des bruts.

REVENDICATIONS

- 1) Procédé de transport en conduite d'un effluent pétrolier visqueux, 5 caractérisé en ce que l'on effectue les étapes suivantes:
 - on sépare l'effluent en au moins une phase solide constituée de particules provenant des éléments colloïdaux agissant sur la viscosité dudit effluent et en une phase liquide fluidifiée,
 - on maintient dispersée une quantité de particules dans ladite phase liquide fluidifiée de façon à obtenir une suspension,
 - on fait circuler ladite suspension dans la conduite.
- 2) Procédé selon la revendication 1, dans lequel la séparation est effectuée par ajout d'une quantité de n-alcane: tel que le butane, pentane, 15 heptane.
- 3) Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel on retire les particules de la phase liquide fluidifiée.
- 20 4) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel lesdits éléments sont des asphaltènes.

5) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel lesdites particules sont dispersées par mélange mécanique.

6) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on 5 contrôle la température de ladite suspension en circulation pour ralentir la dissolution des particules dans l'effluent.

7) Procédé selon la revendication 6, dans lequel on maintient la température de la suspension inférieure à 40°C.

8) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel on encapsule lesdites particules après séparation.

9) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel on modifie 15 chimiquement lesdites particules avant de les disperser dans l'effluent fluidifié.

10) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on ajoute un additif dispersant desdites particules.

11) Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on ajoute une quantité déterminée d'un diluant de ladite phase liquide.

12) Procédé selon la revendication 11, dans lequel on choisit un diluant mauvais solubilisant desdites particules.

13) Procédé selon l'une des revendications 2 à 12, dans lequel les 5 asphaltènes précipités sont ajoutés en quantité comprise entre 1 et 30% en masse.

1 / 4

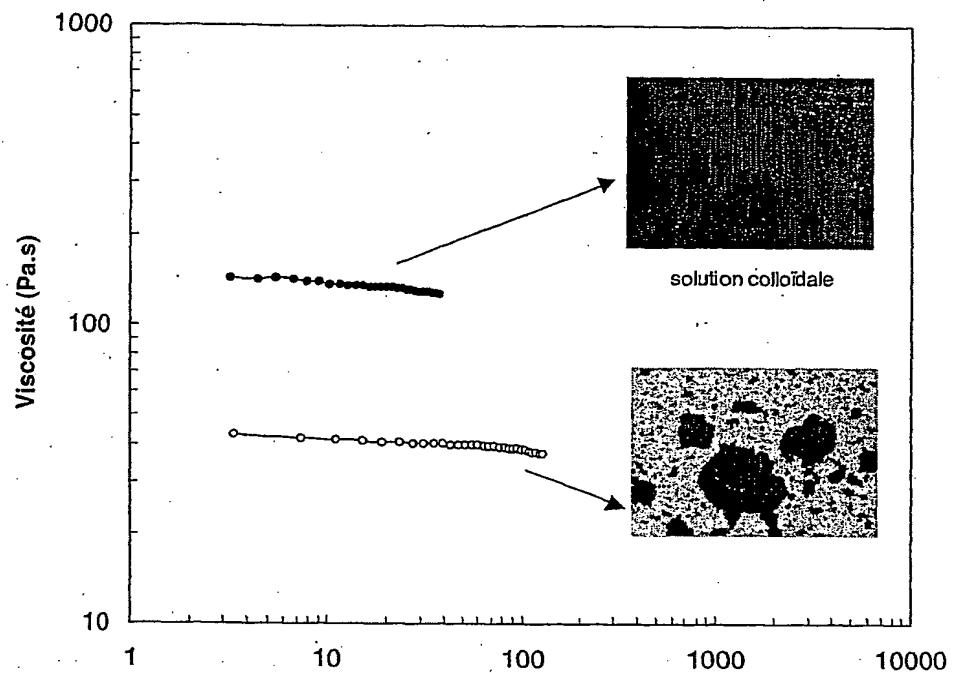


Figure.1

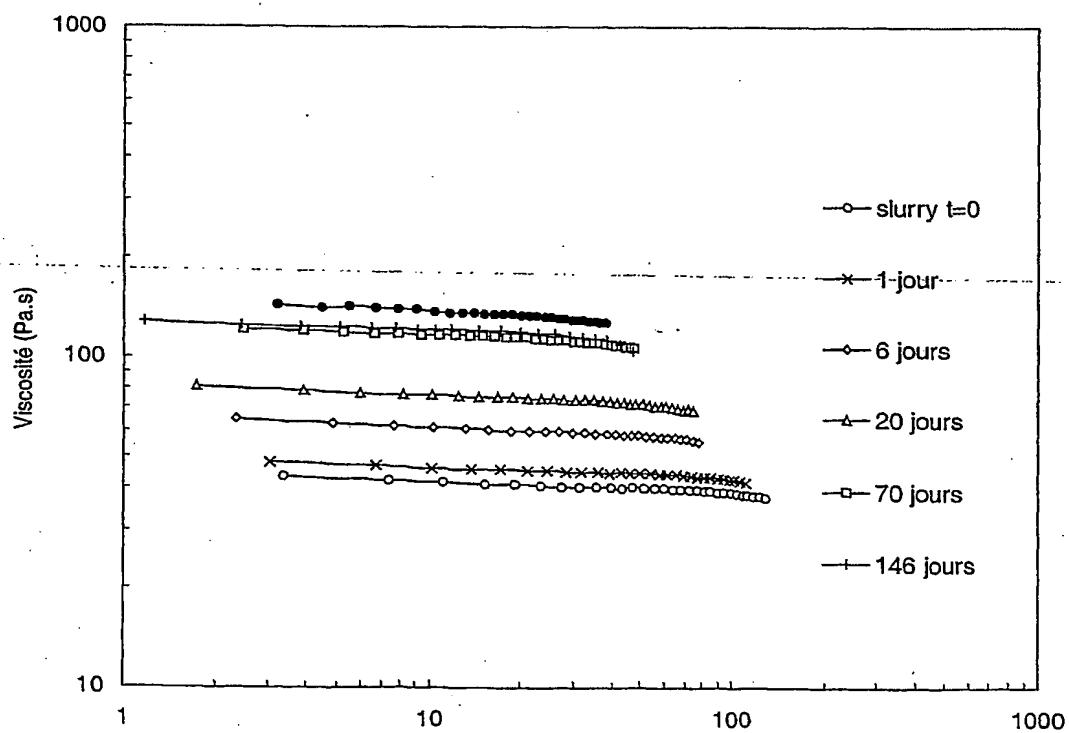


Figure 2

2 / 4

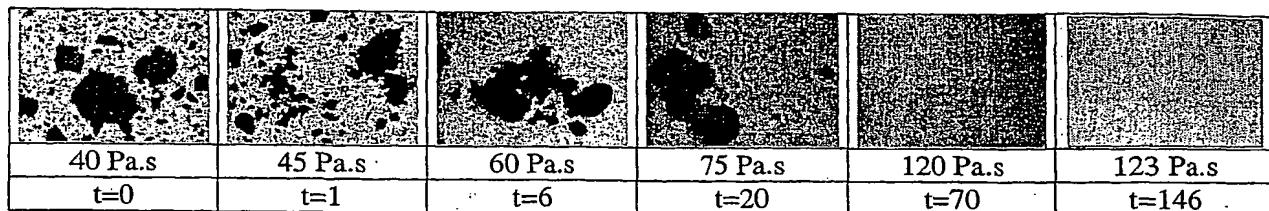


Figure 2a

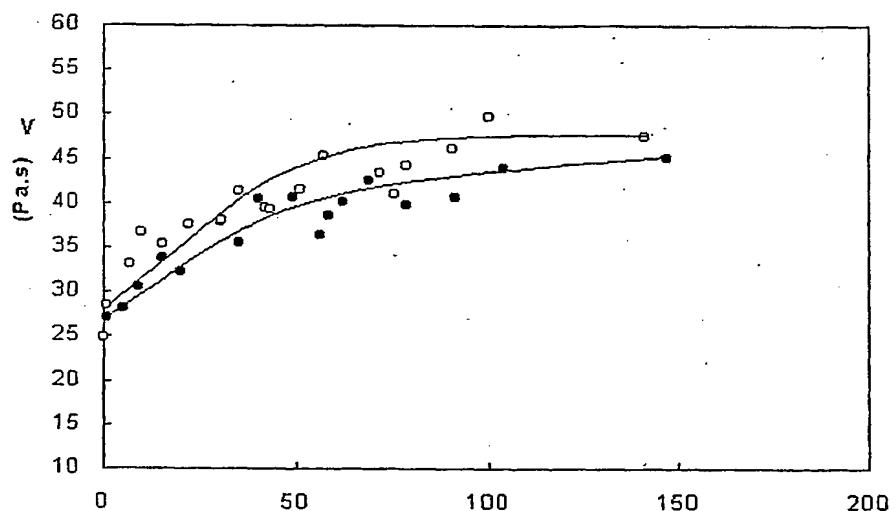


Figure 3

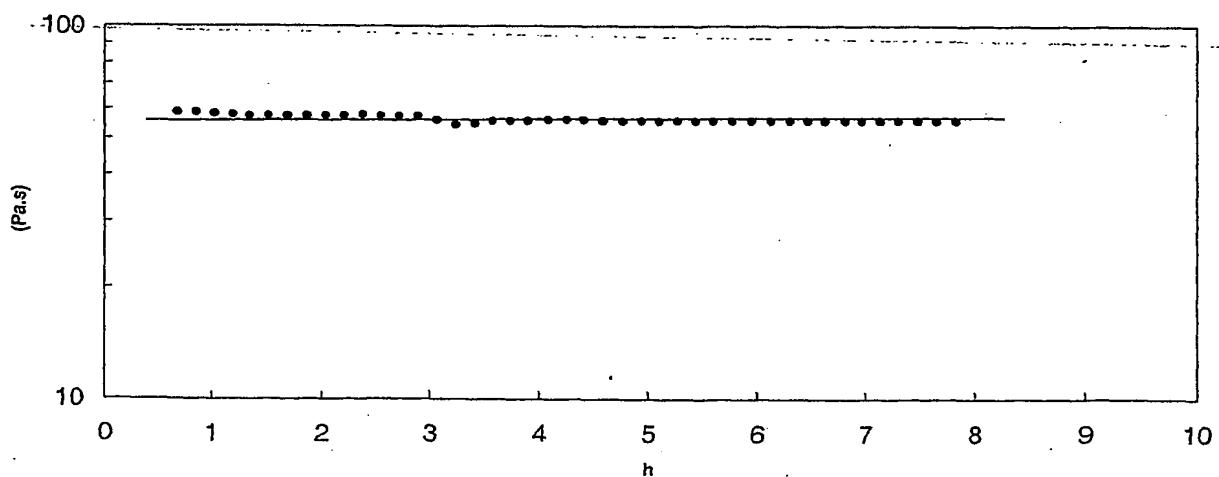


Figure 4

3 / 4

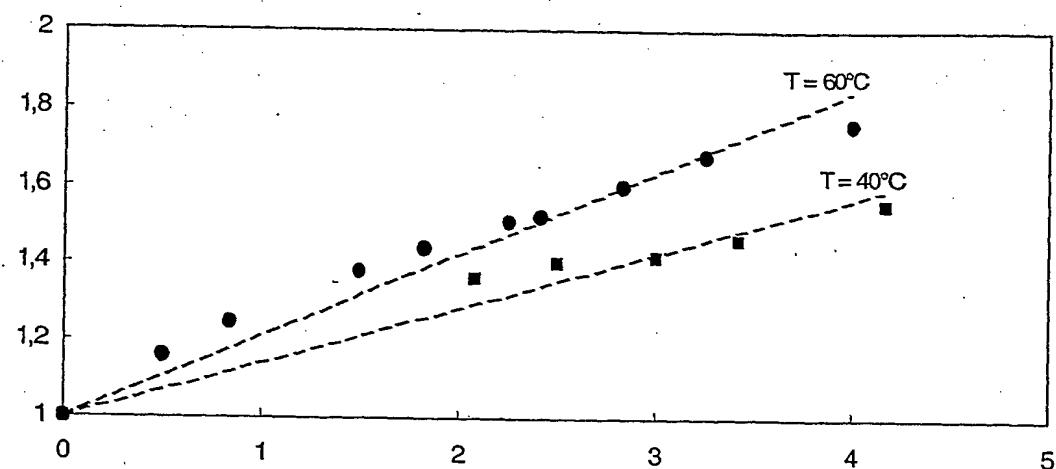


Figure 5

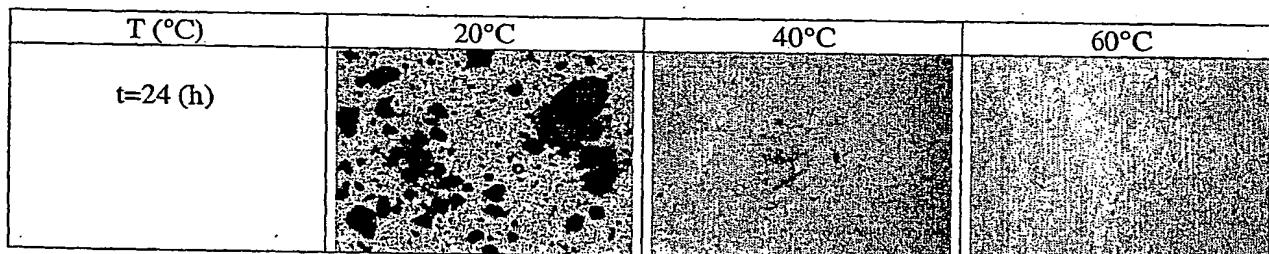


Figure 5a

4 / 4

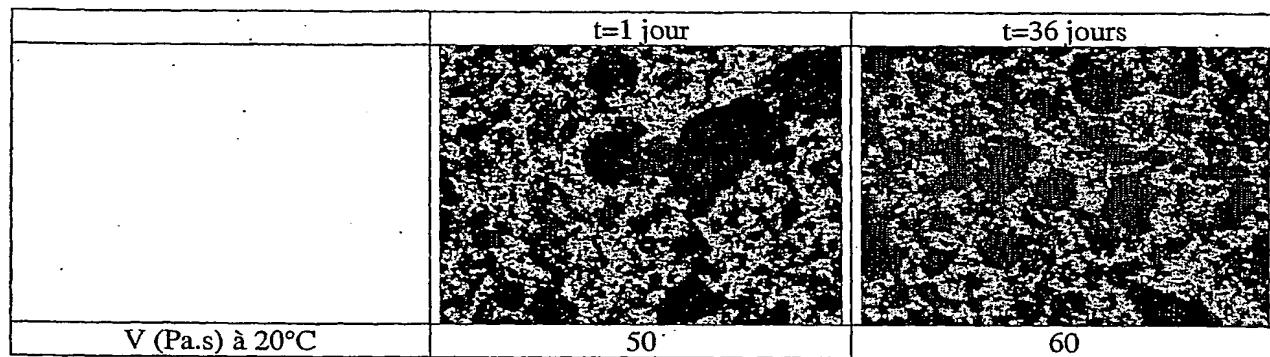


Figure 6a

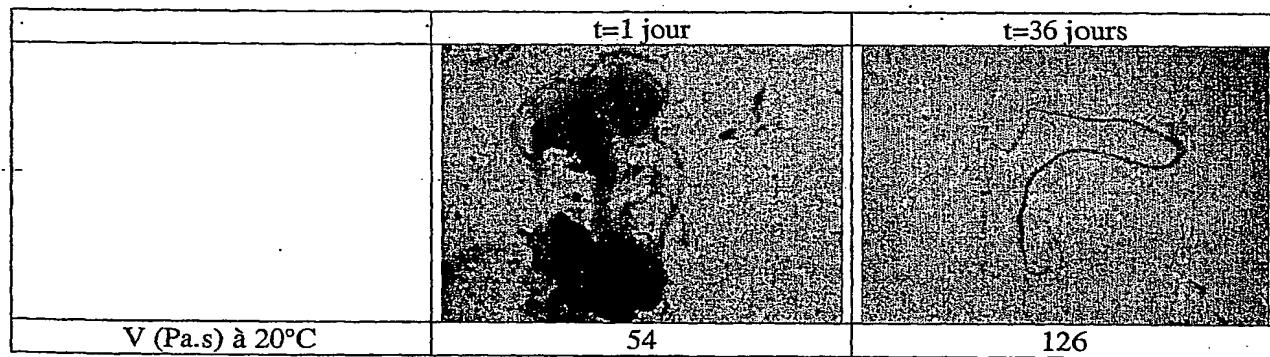


Figure 6b